

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-160318

(43)Date of publication of application : 03.06.2003

---

(51)Int.CI.

C01B 31/02

---

(21)Application number : 2002-260731

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 06.09.2002

(72)Inventor : TAKEHARA HIROAKI  
TAKAKURA TAKESHI  
ARIKAWA MINEYUKI

---

(30)Priority

Priority number : 2001273002 Priority date : 10.09.2001 Priority country : JP

---

## (54) APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING FULLERENE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an apparatus for continuously performing the production of a fullerene and the separation of the fullerene from another soot component in one apparatus and for continuously producing a large amount of fullerene and a method for producing the fullerene using it.

**SOLUTION:** The apparatus for producing the fullerene has a fullerene generating device to generate a gas stream which contains the fullerene, a polycyclic aromatic compound and a soot material containing a carbon base polymer component from a carbonous raw material and a separator to separate a gaseous fullerene and/or a gaseous polycyclic aromatic compound from the gas stream containing the soot material.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-160318

(P2003-160318A)

(43)公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51)Int.Cl.  
C 01 B 31/02

識別記号  
101

F I  
C 01 B 31/02

テーマコード\*(参考)  
101 F 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2002-260731(P2002-260731)  
(22)出願日 平成14年9月6日(2002.9.6)  
(31)優先権主張番号 特願2001-273002(P2001-273002)  
(32)優先日 平成13年9月10日(2001.9.10)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 武原 弘明  
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内  
(72)発明者 高倉 剛  
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内  
(74)代理人 100103997  
弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フラーレンの製造装置およびフラーレンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 フラーレンの製造、及びフラーレンと他の煤成分の分離を1つの装置内で連続的に行うことができ、且つ大量のフラーレンを連続的に生産することが出来る、フラーレンの製造装置およびこれを用いたフラーレンの製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素質原料から、フラーレン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質を含有する気流を生成させるフラーレン生成装置と、煤状物質を含有する気流から気体状態のフラーレン及び/又は気体状態の多環状芳香族化合物を分離する分離装置とを有するフラーレンの製造装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質原料から、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質を含有する気流を生成させるフラー<sup>レ</sup>ン生成装置と、煤状物質を含有する気流から気体状態のフラー<sup>レ</sup>ン及び/又は気体状態の多環状芳香族化合物を分離する分離装置とを有するフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置。

【請求項2】 更に、生成装置及び分離装置を減圧するための減圧装置を有し、フラー<sup>レ</sup>ン生成装置、分離装置、減圧装置がこの順に接続されていることを特徴とする請求項1記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置。

【請求項3】 更に、分離装置を通過した気体状態のフラー<sup>レ</sup>ンを析出させる析出装置を有し、フラー<sup>レ</sup>ン生成装置、分離装置、析出装置がこの順に接続され、減圧装置が析出装置の前又は後に設けられたことを特徴とする請求項1又は2に記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置。

【請求項4】 析出装置中にさらに、分子量に応じてフラー<sup>レ</sup>ンを分離する分離領域を設けたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置。

【請求項5】 分離装置が、煤状物質に含まれる気体状態のフラー<sup>レ</sup>ン及び/又は気体状態の多環状芳香族化合物を通過させるフィルターを有し、該フィルターの耐熱温度が300°C以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置。

【請求項6】 フラー<sup>レ</sup>ン生成装置におけるフラー<sup>レ</sup>ンの生成方法が、炭化水素原料を不完全燃焼させる燃焼法か、又は炭化水素原料を熱分解する熱分解法であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置。

【請求項7】 分離装置が、煤状物質含有気流から分離された炭素系高分子成分を回収する回収手段を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置。

【請求項8】 以下の工程(1)及び工程(2)を有するフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法。

工程(1)：炭化水素原料を不完全燃焼させるか、又は炭化水素原料を熱分解することにより、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質含有気流を生成させる工程。

工程(2)：工程(1)で得られた、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質含有気流から、フラー<sup>レ</sup>ン及び/又は多環状芳香族化合物を気体状態で分離する工程。

【請求項9】 工程(2)において多環状芳香族化合物を気体状態で分離し、次いで得られた、フラー<sup>レ</sup>ン及び炭素系高分子成分を含む煤状物質から、フラー<sup>レ</sup>ンを分離することを特徴とする請求項8に記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法。

【請求項10】 工程(1)で得られた400～150

0°Cの煤状物質含有気流を、工程(2)で用いることを特徴とする請求項8または9に記載の製造方法。

【請求項11】 工程(2)にて多環状芳香族化合物を分離し得られた、フラー<sup>レ</sup>ン及び炭素系高分子成分を含む煤状物質から、芳香族炭化水素化合物を含む溶媒によりフラー<sup>レ</sup>ンを抽出し分離する工程を有することを特徴とする請求項9又は10に記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法。

【請求項12】 工程(2)にて多環状芳香族化合物を分離し得られた、フラー<sup>レ</sup>ン及び炭素系高分子成分を含む煤状物質含有気流から、フラー<sup>レ</sup>ンを気体状態で分離する工程を有することを特徴とする請求項9又は10に記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法。

【請求項13】 工程(2)を経て気体状態で得られたフラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物を、冷却してこれらの固体状又は液体状混合物とし、この混合物から、フラー<sup>レ</sup>ンの溶解度が低く、且つ多環状芳香族化合物の溶解度の高い有機溶媒によって多環状芳香族化合物を抽出し分離する工程を有することを特徴とする請求項8に記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法。

【請求項14】 工程(2)を経て気体状態で得られたフラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物を、冷却してこれらの固体状又は液体状混合物とし、この混合物を加熱して多環状芳香族化合物を気体状態で分離する工程を有することを特徴とする請求項8に記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法。

【請求項15】 工程(2)を経て気体状態で得られたフラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物を冷却し、多環状芳香族化合物を気体状態としたまま、フラー<sup>レ</sup>ンを固体として分離する工程を有することを特徴とする請求項8に記載のフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新しい炭素材料であるフラー<sup>レ</sup>ン、中でもC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>の分子構造を有するフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置及び製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 1990年に炭素数60、70、84等の閉殻構造型のカーボンクラスター(球状の巨大分子)という新しいタイプの分子状炭素物質が合成され、注目されている。この特殊な分子構造を有するカーボンクラスターはフラー<sup>レ</sup>ンとも称され、その分子骨格を構成する炭素数によって、フラー<sup>レ</sup>ンC<sub>60</sub>、同C<sub>70</sub>、同C<sub>84</sub>などと呼ばれている(単に、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>84</sub>等とも呼ばれる)。これらフラー<sup>レ</sup>ン類(以下、単に「フラー<sup>レ</sup>ン」と言う場合がある。)は新しい炭素材料であり、また特殊な分子構造から特異な物性を示すことが期待されるので、その性質及び用途開発についての研究が盛んに進められている。フラー<sup>レ</sup>ンは例えば、

ダイヤモンドコーティング、電池材料、塗料、断熱材、潤滑材、医薬品、化粧品などの分野への利用が期待されている。具体的には例えば以下に示す(1)～(4)の分野において革新的な用途開発が急速に展開されつつある。

【0003】(1)超硬材料への応用: フラーレンを前駆体とすることで微細結晶粒子をもつ人工ダイヤモンドの精製が可能なため、付加価値のある耐摩耗材料への利用が期待されている。

(2)医薬品への応用:  $C_{60}$  誘導体等を用いることで、抗癌剤、エイズ、骨粗鬆症、アルツハイマー治療薬、造影剤、及びステント材料等の用途としての研究が進められている。

(3)超伝導材料への応用: フラーレン薄膜に金属カリウムをドープすると、18Kという高い転移温度を持つ超伝導材料をつくり出すことができる事が発見され、多方面から注目を集めている。

(4)半導体製造への応用: 感光性樹脂(レジスト)に  $C_{60}$  を混ぜることで、レジスト構造がより一層強化されることを利用し、次世代半導体製造への応用が期待されている。

【0004】フラーレンの製造方法としては、(1)グラファイトなど炭素質材料から成る電極を原料とし、この電極間にアーケ放電を生じさせて原料を蒸発させる方法(アーケ放電法)、(2)炭素質原料に高電流を流して原料を蒸発させる方法(抵抗加熱法)、(3)高エネルギー密度のパルスレーザー照射によって、炭素質原料を蒸発させる方法(レーザー蒸発法)、及び(4)ベンゼンなどの有機物を不完全燃焼させる方法(燃焼法)などが知られている。

【0005】しかし、現状いすれの製造方法でも目的の单一フラーレン、あるいは有益な  $C_{60} \sim C_{84}$  等のフラーレンだけを製造することはできず、 $C_{60}$  及び  $C_{70}$  を主とする複数のフラーレンと、その他多数の炭素化合物との混合物(この燃焼生成物は「煤状物質」と呼ばれることがある)を生成してしまう。この煤状物質中におけるフラーレンの含有量は、効率的といわれるアーケ放電法でも10～30%程度である為、高純度のフラーレンを得るには、煤状物質からフラーレンを分離する必要がある。

【0006】煤状物質からのフラーレンの分離方法としては、例えば溶媒抽出法が知られている。これはフラーレンがベンゼン、トルエン、二硫化炭素等の有機溶媒に溶解するのに対し、その他の煤状物質の多くを占める、いわゆる「煤」である炭素系高分子成分はグラファイトやアモルファスカーボンに似て有機溶媒に溶解しにくい、という性質を利用した方法である。また煤状物質からフラーレンを分離する別の方法としては、高真空下で煤状物質を加熱し、フラーレンを昇華させる方法(昇華法)が知られている。この昇華法は、たとえば400°C

以上の高温、0.133Pa( $10^{-3}$  Torr)以下の高真空条件を必要とする特殊な分離方法であり、それに比べ溶媒抽出法は操作が容易なため広く用いられている。さらに抽出で得られたフラーレンは、主として  $C_{60}$  と  $C_{70}$  のとを含む溶液であり、この溶液から単一のフラーレンを分離するには、カラムクロマト分離、分別再結晶等の他に、フラーレンを包接化する方法等が適用されている。

【0007】その他、煤状物質からのフラーレン分離方法としては、 $C_{60}$  を含有する煤状物質を有機溶媒により抽出して得られた、主として  $C_{60}$  を含む溶液を、活性炭と接触処理した後、得られた処理液から、有機溶媒を分離除去することにより、 $C_{60}$  を精製する方法がある(例えば、特許文献1 参照。)。またフラーレンの分離精製装置としては、加熱容器、トラップ、減圧装置を含む、少量・バッチ式の分離精製装置が知られている。具体的には、フラーレンを加熱して昇華させるための加熱容器と、該加熱容器に接続されており、昇華したフラーレンを析出させるためのトラップと、加熱容器及びトラップの内部を減圧吸引するための減圧装置とを少なくとも備え、加熱容器、トラップ、減圧装置がこの順序で配設されているものである(例えば、特許文献2 参照。)。

【0008】

【特許文献1】特開平5-85711号公報

【特許文献2】特開平9-227111号公報

【特許文献3】米国特許第5273729号明細書

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらの分離精製方法は、いずれもバッチ式であり、少量の煤状物質を対象とした精製技術である。故に、大量の煤状物質を精製対象とする工業的規模でのフラーレン製造には不向きである。またこの煤状物質には、カーボンブラックに代表される様な、現在、工業的に価値の高い煤である炭素系高分子成分等が大量に含まれている。よって大量の煤状物質から、これら炭素系高分子成分をも有効に利用するためにも、炭素系高分子成分とフラーレンとを出来るだけ効率良く分離できる、フラーレンの製造装置及び製造方法の開発が望まれていた。

【0010】またフラーレンの製造方法においても、フラーレンと共に生成する多環状芳香族化合物が問題となっていた。具体的には例えば、制御された温度・圧力条件下でトルエン等の有機物を不完全燃焼させる方法(燃焼法)によってフラーレンを製造する場合、 $C_{60}$  と  $C_{70}$  を主とする複数のフラーレンを含んだ煤状物質が生成するが、この煤状物質には、10ppm～5重量%の多環状芳香族化合物が含まれていることが知られている(例えば、特許文献3 参照。)。

【0011】この多環状芳香族化合物は、ベンゾピレンに代表される様に、芳香族化合物の中でも組成的に水素

原子の割合が少なく、フラー<sup>レ</sup>ン類と類似している。従って、フラー<sup>レ</sup>ン類に混在している場合にはフラー<sup>レ</sup>ンの反応性を阻害したり、フラー<sup>レ</sup>ンの固有の性質に影響を与える可能性がある。また一般的にこれら多環状芳香族化合物は毒物であり、安全性の面から、極力低減する必要がある。

【0012】しかし、フラー<sup>レ</sup>ン類と多環状芳香族化合物の溶媒への溶解度を比較すると、一般的に多環状芳香族化合物の溶解度の方が10倍以上高い。その為、煤状物質を溶媒で抽出すると、フラー<sup>レ</sup>ン類のみを選択的に抽出することは困難で、煤状物質中の多環状芳香族化合物をも、殆ど抽出液へ同時に抽出してしまう。その為、この抽出液からフラー<sup>レ</sup>ンを固体として得るべく、例えば抽出液を濃縮・乾燥したり、抽出液を濃縮して析出した固体分を濾別し乾燥して（主としてフラー<sup>レ</sup>ンを含む）固体を得たとしても、この固体中には、通常0.01～10%程度の多環状芳香族化合物が含まれてしまうという問題がある。本発明は前述した様な事情に鑑みてなされたものであり、フラー<sup>レ</sup>ンの大量製造の際、生成する大量の煤状物質からフラー<sup>レ</sup>ンを効率良く分離回収する製造装置および製造方法を提供することを目的とする。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】一般的に、煤状物質中に大量の存在する炭素系高分子成分は、一度固体になると容易に気体状態へ変化しないのに対し、フラー<sup>レ</sup>ンは400°C以上の温度領域で気体状態へ変化することが知られている。

【0014】本発明者らは、フラー<sup>レ</sup>ンの昇華温度が400°C以上という比較的の低温であることに着目した。そして特定のフラー<sup>レ</sup>ン製造方法、具体的には炭素質原料を用いた燃焼法や熱分解法においては、気流中に浮遊した状態、つまり煤状物質含有気流として煤状物質が得られ、且つこの気流は、通常、有る程度の高温である為にフラー<sup>レ</sup>ンは気体状態で存在し、且つ炭素系高分子成分は固体状態にあると考えた。

【0015】そして本発明者らが鋭意検討した結果、この様な特定の方法により得られた煤状物質含有気流からは、有機溶媒を用いずとも、フラー<sup>レ</sup>ンの製造過程で大量に生ずる、いわゆる煤である炭素系高分子成分を含む煤状物質から、フラー<sup>レ</sup>ンを気体状態で分離できることを見出した。更に発明者らは、この煤状物質に含まれる大変有害な多環状芳香族化合物をも、気体状態で分離可能であることをも見出した。つまり、この多環状芳香族化合物の昇華温度はフラー<sup>レ</sup>ンのそれよりも低いので、燃焼法や熱分解法において得られた、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質含有気流を、まず多環状芳香族化合物が昇華する温度まで加熱して多環状芳香族化合物を気体状態で分離し、ついで更に煤状物質含有気流を加熱すること等で、フラー

レンを気体状態で分離出来ることを見出し、本発明を完成させた。

【0016】即ち本発明の要旨は、炭素質原料から、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質を含有する気流を生成させるフラー<sup>レ</sup>ン生成装置と、煤状物質を含有する気流から気体状態のフラー<sup>レ</sup>ン及び／又は気体状態の多環状芳香族化合物を分離する分離装置とを有するフラー<sup>レ</sup>ンの製造装置に存する。

【0017】また本発明の今ひとつの要旨は、以下の工程（1）及び工程（2）を有するフラー<sup>レ</sup>ンの製造方法に存する。

工程（1）：炭化水素原料を不完全燃焼させるか、又は炭化水素原料を熱分解することにより、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族炭化水素、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質含有気流を生成させる工程。

工程（2）：工程（1）で得られた、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質含有気流から、フラー<sup>レ</sup>ン及び／又は多環状芳香族化合物を気体状態で分離する工程。

### 【0018】

【発明の実施の形態】先ず、フラー<sup>レ</sup>ンの製造装置について説明する。

【0019】図1はフラー<sup>レ</sup>ン生成装置において燃焼法を用いた場合の、本発明に係るフラー<sup>レ</sup>ン製造装置の一例の全体概略図である。本発明に係るフラー<sup>レ</sup>ン製造装置は、フラー<sup>レ</sup>ン生成装置1、フラー<sup>レ</sup>ンとその他の成分、具体的には多環状芳香族化合物や炭素系高分子成分とを分離する分離装置3を有する。好ましくは更に、フラー<sup>レ</sup>ンを析出させる析出装置5、及び減圧装置4を有する。フラー<sup>レ</sup>ンの生成に燃焼法を用いる場合、フラー<sup>レ</sup>ン生成装置1は、ヘリウム等の不活性ガスを充満させ、内部の圧力を大気圧に対して減圧条件、好ましくは真空に近い状態とした生成装置1である。該装置の側面に導入管（図示せず）から導入されたベンゼン等のフラー<sup>レ</sup>ン原料炭化水素を酸素と共にフラー<sup>レ</sup>ン生成装置1内に導入する。またフラー<sup>レ</sup>ン生成装置1内には、原料炭化水素を不完全燃焼を起こさせるためのバーナー2を少なくとも備える。このような構造により、連続的に、フラー<sup>レ</sup>ンを含む煤状物質を含む気流を製造することが出来る。本発明では、この煤状物質含有気流から、フラー<sup>レ</sup>ンを気体状態で分離することで、連続して、且つ大量的のフラー<sup>レ</sup>ンを製造する事が出来る。

【0020】フラー<sup>レ</sup>ン生成装置1の内部又は下流には、フラー<sup>レ</sup>ンの分離装置3が設置される。またフラー<sup>レ</sup>ンの生成、及びフラー<sup>レ</sup>ンを気体状態で分離するためには、一般的にフラー<sup>レ</sup>ン生成装置1内や、分離装置3内を減圧状態としておくことが好ましいので、フラー<sup>レ</sup>ンの生成装置1、分離装置3の内部圧力を減圧するため

の、減圧装置4を備えることが好ましい。本発明のフラー  
レンの製造装置では、フラー<sup>1</sup>レンの生成装置からフラー  
レンを含む媒状物質含有気流が、分離装置3、析出装置5と  
流れるが、一般的にこの気流の流れは緩やかなので、フラー<sup>1</sup>レンを効率的に得るために、析出装置5に統  
いて減圧装置4を配設し、気流を効率的に流すことが好  
ましい。

【0021】分離装置3を構成する分離手段としては、  
従来公知のフィルター作用を有するものを使用できる。  
通常、フラー<sup>1</sup>レンの生成は高温度条件下で行われるの  
で、そのようなフラー<sup>1</sup>レンの生成装置1の次に設けら  
れる分離装置2に用いるフィルターとしては、耐熱性フ  
ィルターを用いる。耐熱フィルターは、400°C以上の  
温度で固体として存在する媒成分を捕捉するための目的  
で設置され、フラー<sup>1</sup>レンは、昇華して气体状態で存在し  
ている温度領域に設置することが重要である。この様な  
フィルターとしては例えば、日本ポール社製焼結金属フ  
ィルターや富士フィルター社製焼結金属フィルター等が  
挙げられる。フィルター目開きの大きさは、フラー<sup>1</sup>レン  
を生成させる燃焼条件や媒状物質の性状によって適宜選  
択し決定すればよい。フラー<sup>1</sup>レンの昇華温度は真空度に  
よっても変化するので、容器内の真空度により、もっとも  
効率的にフラー<sup>1</sup>レンを通過させることのできる位置に  
該フィルターを設置することが重要である。

【0022】この耐熱フィルターの材質は、300°C以上  
の高温に耐えられるものであれば何であってもよく、  
セラミック、焼結金属等が好適に用いられる。また、この  
フィルターによって捕集される炭素系高分子成分が、  
連続的に排出される逆洗装置等の回収手段6を備えるこ  
とが好ましい。この段階で得られた炭素系高分子成分  
は、インクや塗料等の着色剤、タイヤ用カーボンブラック、  
または燃料等として有効に活用できるものである。  
フラー<sup>1</sup>レン生成装置1、や分離装置3を構成する素材  
は、上述の温度、圧力条件に耐えうるものであれば、  
その材質としては、例えば石英ガラス、ステンレス等の金  
属類、セラミックス、ガラス等が挙げられる。

【0023】また分離装置3における分離方法は、バッ  
チ式、固定床型、流動層型、連続型等、任意のものを使  
用できる。そして分離装置3においては、フラー<sup>1</sup>レン生  
成装置1より導入する気流に、不活性ガスを更に添加す  
る場合がある。その際には、分離装置に不活性ガスの流  
入口及び排出口を設けておき、連続的または間欠的に不  
活性ガスを流入及び排出させればよい。また分離装置3  
に流入させる不活性ガスの温度を調整して、分離装置3  
内の温度を所定の温度に上昇または降下させても良い。  
この分離装置3にて、フラー<sup>1</sup>レンと多環状芳香族化合物  
とを同時に、气体状態で分離しても良いが、この分離裝  
置3の前に、分離装置3と同様な、多環状芳香族化合物  
を分離するための分離装置を設けても良い。この際、多  
環状芳香族化合物とフラー<sup>1</sup>レンとは別個に、气体状態で

分離可能となる。

【0024】分離装置3を通過したフラー<sup>1</sup>レンは、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、  
およびこれ以上の分子量を有する高次フ  
ィルターを含む、いわゆる「粗なフラー<sup>1</sup>レン」である。  
これを更にフラー<sup>1</sup>レン分子量に応じて生成するには、  
これらの昇華温度の差を利用すればよい。C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、  
などのフラー<sup>1</sup>レンは昇華温度が異なるため、それぞれが  
气体状態から固体状態となる温度の位置にそれぞれ分離  
領域(図示せず)を設置することでC<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>、  
を分離捕集することが可能である。このよう、分子量に応  
じてフラー<sup>1</sup>レンを分離する分離領域は析出装置5内に設  
けるのが好ましい。分離領域としては、先述の分離装置  
3と同様なフィルターや、析出領域5内の温度を段階的  
に下げ、各フラー<sup>1</sup>レンが析出装置5の内壁面等に順次析  
出させてもよい。最終的にはフラー<sup>1</sup>レンの昇華温度以下  
の温度になる位置にフィルター等を設置することで、フ  
ラー<sup>1</sup>レンを捕集することができる。

【0025】統一して、本発明のフラー<sup>1</sup>レンの製造方法に  
ついて述べる。

#### 工程(1)

本発明の工程(1)においては、フラー<sup>1</sup>レンを含む媒状  
物質含有気流を得る。この際、フラー<sup>1</sup>レンは原料となる  
炭化水素(原料炭化水素)を不完全燃焼させる燃焼法、  
または高熱下に原料炭化水素を分解させる熱分解法によ  
って製造する。よってフラー<sup>1</sup>レン製造の際には、多環状  
芳香族化合物や炭素系高分子成分も同時に生ずるので、  
この媒状物質含有気流は、フラー<sup>1</sup>レン、多環状芳香族化  
合物、及び炭素系高分子成分を含有する媒状物質を含む  
気流(媒状物質含有気流)となる。

【0026】燃焼法はフラー<sup>1</sup>レンの大量生産に向け、  
またフラー<sup>1</sup>レン合成域における最高温度が1700°C程度  
と他の方法と比べて比較的低温であり、またフラー<sup>1</sup>レン  
が気相の状態で存在し、フラー<sup>1</sup>レン以外の、特に媒状物  
質の多くを占める炭素系高分子成分が固体の状態で存在  
している温度領域が特定しやすく、フラー<sup>1</sup>レンの分離を  
効率的に行えるので好ましい。燃焼法によりフラー<sup>1</sup>レン  
を製造する場合、圧力条件としては大気圧に対して減圧  
下で行うのが一般的であり、減圧度は適宜選択すればよ  
い。具体的な圧力条件としては1330~13300Pa  
(10~100Torr)が好ましく、更には399  
0~6650Pa(30~50Torr)が好ましい。  
温度条件としては、先述した圧力条件に応じて適宜選択  
すればよいが、中でも800~2500°Cが好ましく、  
更には1000~2000°C、特に1200~1600  
°Cであることが好ましい。

【0027】フラー<sup>1</sup>レンの原料となる炭化水素として  
は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、メチ  
ルナフタレン、アントラゼン、フェナントレン等の炭素  
数6~20の芳香族炭化水素が好適に用いられる。また、  
原料炭化水素としては、これらの芳香族炭化水素に

併用してヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素を用いても良い。

【0028】燃焼法において用いる原料炭化水素は、同時に熱源としても作用する。即ちこの原料炭化水素は酸素と反応して発熱してフラー<sup>レ</sup>ンの生成が可能となる温度に上昇させるとともに、原料炭化水素が脱水素されることにより、フラー<sup>レ</sup>ン骨格を形成するための炭素ユニットを生成するものと考えられている。炭素ユニットは一定の圧力、温度条件で集合してフラー<sup>レ</sup>ン類を形成する。

【0029】また燃焼における燃料と空気の割合も適宜選択すればよいが、導入空気量が理論燃焼するために必要な燃料と投入する燃料の比は、通常、常温、常圧での体積比において1:2~1:4、更には1:2~1:

2.5であることが好ましい。燃焼法に於いて用いる酸素の使用量としては、原料炭化水素の種類によっても若干異なるが、例えば原料炭化水素としてトルエンを用いた場合には、トルエンに対して0.5~9倍モルが好ましく、1~5倍モルが更に好ましい。燃焼法における反応系には、酸素以外に、フラー<sup>レ</sup>ンに対して不活性ガスを存在させていても良い。本発明において不活性ガスとは、フラー<sup>レ</sup>ン類と実質的に反応しない気体を意味する。不活性ガスの種類としては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、窒素及びこれらの混合物が挙げられる。

【0030】燃焼法により得られた煤状物質中には、フラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族炭化水素が含まれる。これら以外の残部は、通常、グラファイト構造を持つ炭素グラファイト構造を骨格として若干の水素原子を有する、高分子の炭化水素やカーボンブラック等（炭素系高分子成分）である。工程（1）にて得られる煤状物質には、フラー<sup>レ</sup>ン類が5重量%以上含まれていることが好ましく、更には10%以上、特に15%以上含まれていることが特に好ましい。また、本発明により製造されるフラー<sup>レ</sup>ン類は、フラー<sup>レ</sup>ン構造を有していれば炭素数に制限はないが、通常は炭素数6.0~8.4のフラー<sup>レ</sup>ンであり、中でもC<sub>6</sub>とC<sub>7</sub>の割合が全フラー<sup>レ</sup>ン中において50%以上であることが好ましく、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。

【0031】工程（1）で得られる煤状物質含有気流は、通常、速度が緩やかで、300°C以上の温度を有するものである。この気流をそのまま次の工程（2）へ供しても良いし、例えば先述の不活性ガス流を供給して気流速度を上昇させ、工程（2）での効率を高めても良いし、又必要に応じてこの煤状物質含有気流を加熱しても良い。この際、煤状物質含有気流の温度は、フラー<sup>レ</sup>ン及び/又は多環状芳香族化合物が気体で存在できる温度以上であればよく、具体的には400°C以上であることが好ましい。また煤状物質含有気流の温度が高すぎるとフラー<sup>レ</sup>ン製造装置への負荷が大きく、温度上昇に見合う効果の増加が少なくなるので、2000°C以下、中で

も1500°C以下であることが好ましい。尚、本発明に於ける多環状芳香族化合物とは、少なくとも一つ以上の芳香環を有し、2環以上が縮合している芳香族化合物を示す。多環状芳香族化合物の具体例としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ベンゾピレン等が挙げられる。

【0032】（工程2）工程（2）では、先述の工程（1）で得られた、フラー<sup>レ</sup>ン、多環状芳香族化合物及び炭素系高分子成分を含む煤状物質含有気流から、フラー<sup>レ</sup>ン及び/又は多環状芳香族化合物を気体状態で分離する。分離の方式としては、以下の（工程2-1）、（工程2-2）が挙げられる。

（工程2-1）まず、煤状物質含有気流から、気体状態で多環状芳香族化合物を分離する。次にフラー<sup>レ</sup>ンと炭素系高分子成分との混合物から、フラー<sup>レ</sup>ンを分離する方法。

（工程2-2）まず気体状態のフラー<sup>レ</sup>ンと気体状態の多環状芳香族化合物を、炭素系高分子成分等の煤状物質に含まれる他の物質と分離し、次にフラー<sup>レ</sup>ンと多環状芳香族化合物との混合物から、フラー<sup>レ</sup>ンを分離する方法。これらの工程について説明する。

【0033】（工程2-1）この工程では、煤状物質含有気流から、気体状態で多環状芳香族化合物を分離する。この際の分離条件としては、多環状芳香族化合物が気体状態で存在できれば、任意の温度、圧力条件を適宜選択すればよく、経済性を考えて、最適な条件で実施すればよい。一般的に圧力は100~2×10<sup>5</sup>Paが好ましく、更には1000~1.4×10<sup>5</sup>Paであることが好ましい。常圧では装置が簡単になるメリットがあり、減圧下では分離条件温度が低くても多環状芳香族化合物が気体状態で存在するので分離が可能であり、経済的メリットがある。

【0034】また分離条件温度は、圧力にもよるが、好ましくは100°C以上600以下である。多環状芳香族化合物が気体状態で存在できる温度は、当然、圧力によって変化するので、分離条件温度は適宜選択すればよい。分離条件温度が常圧の場合には、更に200°C以上600°C以下が好ましく、特に300°C以上550°C以下が好ましい。温度が低すぎると多環状芳香族炭化水素が固体として析出する場合があり、逆に温度が高すぎるとフラー<sup>レ</sup>ンも気体状態となるので多環状芳香族化合物とともに分離されてしまい、フラー<sup>レ</sup>ンの回収率が低下する場合がある。

【0035】多環状芳香族化合物の分離に際しては、工程（1）で得られた煤状物質含有気流をそのまま用いても良いが、先述のような不活性ガスを、更に添加しても良い。これら不活性ガスとフラー<sup>レ</sup>ンとの反応を避けるためには、分離装置内を実質的に不活性ガスにより置換し、不活性ガス流通下で多環状芳香族化合物の分離を行うことが好ましい。中でも分離装置内における気体中の

酸素含有量を10体積%以下とするのが好ましく、更には5体積%以下、特に1体積%とするのが好ましい。酸素含有量が多いとフラーレンの酸化物が生成する場合があり、フラーレンの収率が低下する場合がある。

【0036】多環状芳香族化合物の分離に際、不活性ガスの流通量としては、フラーレン及び多環状芳香族炭化水素を含む煤状物質1gに対して、工程(1)から持ち込まれる不活性ガス量との合計が、1~10000ml/minであることが好ましく、更には5~5000ml/minであることが好ましい。不活性ガスの流通は連続的であっても間欠的であってもよい。分離装置で分離された多環状芳香族化合物は、気流に同伴されて、例えば析出装置にて温度が下げられることによって、固体の多環状芳香族化合物として回収すればよい。この析出装置は、分離装置と同一装置内に設けても、また別の装置として設けてよい。この多環状芳香族化合物の回収は、バッチ式または連続式のいずれでもよい。析出した多環状芳香族化合物の回収は、そのまま固体として、又は溶媒に溶解して回収してもよい。

【0037】多環状芳香族化合物の析出、回収の方法は、従来公知の、気体状態物質を固化させて回収する技術を用いればよい。例えば、冷却した回転ドラムに気体状態の多環状芳香族化合物を含有するガスを接触させて多環状芳香族化合物を析出させ、間欠的もしくは連続的にスクレーバーで掻き取り回収する方法が挙げられる。また、回転ドラムに付着した多環状芳香族炭化水素を有機溶媒により溶解し除去・回収してもよい。また別の方法としては、気体状態の多環状芳香族化合物を、水又は有機溶媒のスプレー・ゾーンを通過させるか、又は気体状態の多環状芳香族化合物を含むガスを、水又は有機溶媒中へ吹き込むことでガスを冷却し、多環状芳香族化合物を析出(あるいは有機溶媒に溶解させて)回収する方法が挙げられる。この際、水中に多環状芳香族化合物を析出させて回収した際には、さらに有機溶媒で多環状芳香族化合物を抽出すればよい。

【0038】工程(2-1)で多環状芳香族化合物を分離した後、フラーレンと炭素系高分子成分の混合物からフラーレンを分離する。フラーレンと炭素系高分子成分とを分離する方法は特に制限はないが、例えばフラーレンと炭素系高分子成分を含む煤状混合物を抽出溶媒と混合して、フラーレンが溶解した抽出液を得る方法(工程2-1-1)と、フラーレン及び炭素系高分子成分を含む煤状混合物を、不活性ガス等の存在下で加熱し、フラーレンを昇華分離する方法(工程2-1-2)が挙げられる。

【0039】(工程2-1-1)フラーレンを溶解した抽出液を得る場合の抽出溶媒としては、好ましくは芳香族炭化水素を含む溶媒が用いられる。芳香族炭化水素としては、分子内に少なくとも1つのベンゼン核を有する炭化水素化合物であり、具体的にはベンゼン、トルエ

ン、キシレン、エチルベンゼン、n-ブロビルベンゼン、イソブロビルベンゼン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、シメン等のアルキルベンゼン類、1-メチルナフタレン等のアルキルナフタレン類、テトラリン等が挙げられる。これらの内1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン及びテトラリンが好ましい。

【0040】抽出溶媒としては上述した芳香族炭化水素の他に、更に脂肪族炭化水素や塩素化炭化水素等の有機溶媒を、単独又はこれらのうち2種以上を任意の割合で用いてよい。脂肪族炭化水素としては、環式、非環式等、任意の脂肪族炭化水素が使用できる。環式脂肪族炭化水素の例としては、単環式、多環式のものが挙げられ、例えば単環式ではシクロヘキサン、シクロオクタンなどが挙げられる。また単環式脂肪族炭化水素の誘導体であるメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1,2-ジメチルシクロヘキサン、1,3-ジメチルシクロヘキサン、1,4-ジメチルシクロヘキサン、イソブロビルシクロヘキサン、n-ブロビルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、イソブチルシクロヘキサン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルシクロヘキサン等も挙げられる。多環式としては、デカリンなどが挙げられる。非環式脂肪族炭化水素の例としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ドデカン、n-テトラデカンなどが挙げられる。

【0041】塩素化炭化水素としては、ジクロロメタン、クロロフォルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレンなどが挙げられる。その他、炭素数6以上のケトン、炭素数6以上のエステル類、炭素数6以上のエーテル類、二硫化炭素等を用いても良い。

【0042】抽出溶媒におけるフラーレンの溶解度が低すぎるとフラーレンの抽出効率が低下するので、フラーレンの溶解度としては5g/リットル以上であることが好ましく、更には10g/リットル以上、特に15g/リットル以上であることが好ましい。また、工業的観点から、これらの抽出溶媒の中でも常温液体で沸点が100~300°C、中でも120~250°Cのものが好適である。

【0043】抽出溶媒は、フラーレンを十分に抽出でき

るだけの量を用いる必要がある。通常、媒状混合物中のフラー<sup>10</sup>レン含有量に対し、5～400重量倍量、経済性を考えると、40～200重量倍量程度使用するのが好ましい。抽出は、バッチ式、セミ連続式、連続式、又はそれらの組み合わせ等、形式、装置は特に限定されない。なお、媒状混合物には通常5～30重量%のフラー<sup>10</sup>レンが含まれているが、抽出効率の観点から、フラー<sup>10</sup>レンに対して用いる抽出溶媒の量を上述した範囲とするのが好ましいことから、抽出操作に先立って、媒状物質の一部を分析して、媒状物質中のフラー<sup>10</sup>レン含有量を測定しておくのが好ましい。

【0044】抽出装置としては攪拌混合槽が好適に使用できる。抽出の際、容器内の圧力は特に制限はなく、常圧で実施すればよい。抽出時の温度としては通常-10～150°Cであり、好ましくは5～80°Cであり、更に好ましくは30～50°Cである。これら範囲であれば抽出効率向上の面から好ましいが、抽出効率は温度依存性が小さいのでエネルギーコスト的に常温程度で行うのが有利である。抽出工程においては、更に必要に応じて、抽出液に超音波等を照射しながら抽出を行うと、抽出時間が短くなるので好ましい。

【0045】こうして得られた抽出液には、フラー<sup>10</sup>レンが溶解しており、また、多環芳香族化合物は前の工程（工程（2-1））にて既に除去されているので、抽出液から用いた有機溶媒等を留去すること等により、高純度のフラー<sup>10</sup>レンを得ることが出来る。尚、フラー<sup>10</sup>レンを抽出した後に残ったスラリーには、工業状有用な炭素系高分子成分が含まれている。よってこのスラリーから、未溶解物を濾別し、再利用することが可能である。濾別は、減圧濾過、加圧濾過、重力濾過、フィルター濾過、又はそれらの組み合わせ等、方法、装置は特に限定されないが、中でも加圧濾過が好ましい。

【0046】（工程2-1-2）多環状芳香族化合物が分離された、フラー<sup>10</sup>レンと炭素系高分子成分を含む媒状混合物は、多環状芳香族化合物を気体状態で分離した際の温度よりも、高温条件下に付すことにより、フラー<sup>10</sup>レンを気体状態で媒状混合物から分離できる。一般的に、多環状芳香族化合物を分離した後、フラー<sup>10</sup>レンは固体となっているので、媒状混合物を加熱することでフラー<sup>10</sup>レンを昇華し分離できる。

【0047】昇華する際の条件は、常圧もしくは5000Pa程度の減圧下で実施する。常圧では装置が簡単になるメリットがあり、減圧下ではフラー<sup>10</sup>レンの昇華温度が低くなるメリットがある。経済性を考えて、最適な条件で実施すればよい。窒素又はヘリウム等の不活性ガスを、媒状混合物1gに対し、前の工程から持ち込まれる不活性ガス量との合計が1～10000ml/m<sup>2</sup>程度、好ましくは5～5000ml/m<sup>2</sup>程度であることが好ましい。不活性ガスの流通は連続的であっても間欠的であってもよい。

【0048】置換が十分に実施されないと、フラー<sup>10</sup>レンの酸化物が生成する場合がある。昇華を実施する際の不活性ガスは、予熱しても良いし、予熱しなくても良い。昇華に用いる装置は、バッチ式、固定床型、流動層型、連続型等特に限定はしない。この工程では、媒状混合物又はこれを含む気流から、気体状態でフラー<sup>10</sup>レンを分離する。この際の分離条件としては、フラー<sup>10</sup>レンが気体状態で存在できれば、任意の温度、圧力条件を適宜選択すればよく、経済性を考えて、最適な条件で実施すればよい。一般的に圧力は5000Pa程度の減圧下で行うのが好ましい。常圧では装置が簡単になるメリットがあり、減圧下では分離条件温度が低くてもフラー<sup>10</sup>レンが気体状態で存在するので分離が可能であり、経済的メリットがある。

【0049】また分離条件温度は、圧力にもよるが、通常400°C～1400°C、更には600～1200°C、特に800°C～1100°Cであることが好ましい。フラー<sup>10</sup>レンが気体状態で存在できる温度は、当然、圧力によって変化するので、分離条件温度は適宜選択すればよい。温度が低すぎるとフラー<sup>10</sup>レンが充分気体状態とならないので収率が低下する場合があり、逆に温度が高すぎると経済的に不利になるばかりか、僅かな酸素が存在している場合などは、この酸素がフラー<sup>10</sup>レンと反応してしまい、酸化物となってしまい、フラー<sup>10</sup>レンの収率が低下する場合がある。

【0050】（工程2-2）次に、気体状態のフラー<sup>10</sup>レンと、気体状態の多環状芳香族化合物を、炭素系高分子成分等の媒状物質に含まれる他の物質と分離し、次にフラー<sup>10</sup>レンと多環状芳香族化合物との混合物から、フラー<sup>10</sup>レンを分離する方法について説明する。この工程（2-2）では、工程（1）で得られた、フラー<sup>10</sup>レン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む媒状物質含有気流を、先述の工程（2-1-2）の条件下に付することで、フラー<sup>10</sup>レンと多環状芳香族化合物とを、この媒状物質含有気流から気体状態で分離することが出来る。この際の分離条件は、先述の工程（2-1-2）と同様である。この様にして分離された、気体状態の、フラー<sup>10</sup>レンと多環状芳香族化合物は、一般的にこれらを冷却して固体状又は液体状の混合物とする。ついで、例えば以下に示す工程（2-2-1）、工程（2-2-2）及び工程（2-2-3）の様な方法によって、フラー<sup>10</sup>レンと多環状芳香族化合物とを分離すればよい。

【0051】工程（2-2-1）

工程（2-2）を経て、気体状態で得られたフラー<sup>10</sup>レン及び多環状芳香族化合物を、冷却してこれらの固体状又は液体状混合物とし、この混合物を加熱して多環状芳香族化合物を気体状態で分離する工程。

工程（2-2-2）

工程（2-2）を経て気体状態で得られたフラー<sup>10</sup>レン及び多環状芳香族化合物を冷却し、多環状芳香族化合物を

気体状態としたまま、フラー<sup>レ</sup>ンを固体として分離する工程。

工程 (2-2-3)

工程 (2-2) を経て、気体状態で得られたフラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物を、冷却してこれらの固体状又は液体状混合物とし、この混合物から、フラー<sup>レ</sup>ンの溶解度が低く、且つ多環状芳香族化合物の溶解度の高い有機溶媒によって多環状芳香族化合物を抽出し、分離する工程。これら各工程について説明する。

【0052】工程 (2-2-1)

工程 (2-2-1) においては、気体状態で得られたフラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物（気体）を、冷却してこれらの固体状又は液体状混合物とする。そしてこの混合物を加熱し、フラー<sup>レ</sup>ンと多環状芳香族化合物を分離する。この分離の条件としては、フラー<sup>レ</sup>ンと多環状芳香族化合物とを気体状態で分離できれば、任意の温度、圧力をとることができる。例えば先述の工程 (2-1) における、媒状物質含有気流から気体状態で多環状芳香族化合物を分離する際と同様の温度、圧力条件下で、フラー<sup>レ</sup>ンと多環状芳香族化合物とを気体状態で分離すればよい。この際の温度、圧力条件は、経済性を考えて、最適な条件で実施すればよい。中でも、先述の工程 (2-1) における、媒状物質含有気流から気体状態で多環状芳香族化合物を分離する際と同様の温度、圧力条件における好ましい範囲とすることが、この工程 (2-2-1) においても好ましい。

【0053】工程 (2-2-2)

工程 (2-2-2) においては、気体状態で得られたフラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物（気体）を、多環状芳香族化合物だけが気体状態となるように、つまりフラー<sup>レ</sup>ンが固体状又は液体状となり、気体状態の多環状芳香族化合物と分離できる状態にまで冷却し、フラー<sup>レ</sup>ンと多環状芳香族化合物とを分離する。この分離の条件としては、フラー<sup>レ</sup>ンが固体状又は液体状となり、且つ多環状芳香族化合物が気体状態で存在できれば、任意の温度、圧力をとることができる。例えば先述の工程 (2-1) における、媒状物質含有気流から気体状態で多環状芳香族化合物を分離する際と同様の温度、圧力条件下で、フラー<sup>レ</sup>ンを固体状又は液体状として、多環状芳香族化合物を分離すればよい。この際の温度、圧力条件は、経済性を考えて、最適な条件で実施すればよい。中でも、先述の工程 (2-1) における、媒状物質含有気流から気体状態で多環状芳香族化合物を分離する際と同様の温度、圧力条件における好ましい範囲とすることが、この工程 (2-2-2) においても好ましい。

【0054】工程 (2-2-3)

この工程 (2-2-3) では、フラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物を含む固体状又は液体状混合物から、フラー<sup>レ</sup>ンの溶解度が低く、且つ多環状芳香族化合物の溶解度の高い有機溶媒を抽出溶媒として用い、多環状芳香族化

合物を抽出する工程である。この抽出溶媒、つまりフラー<sup>レ</sup>ン類の溶解度が低い溶媒（以下、貧溶媒と称することがある）の具体例としてはメタノール、エタノール、プロパンノール、エチレングリコール、グリセリン等の炭素数1～4のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数3～5のケトン類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等の炭素数2～5のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等の炭素数3～5のアミド類及びこれらを含む混合溶媒が挙げられる。これらの内、アルコール類が好ましく、なかでも炭素数3以下のものが好ましく、特に2-ブロパンノール（イソプロピルアルコール）が好ましい。

【0055】これら貧溶媒のフラー<sup>レ</sup>ンC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の溶解度としては、1g/リットル以下であることが好ましく、更には100mg/リットル以下、特に50mg/L以下であることが好ましい。貧溶媒は直接、先述の固体状又は液体状混合物と接触させても良いが、一般的には、この混合物を一旦、フラー<sup>レ</sup>ン及び多環状芳香族化合物の双方が高い溶解性を示す有機溶媒に溶解して溶液とし、これに貧溶媒を添加してフラー<sup>レ</sup>ンを析出させる。

【0056】この際の貧溶媒の使用量は、この溶液調整に用いた有機溶媒量に対し、0.1～50重量倍量、中でも1～30重量倍量程度であることが好ましい。貧溶媒の量が少ないと、フラー<sup>レ</sup>ンの析出量が少くなり、回収できるフラー<sup>レ</sup>ンが減少する。多すぎると、これらの操作を行う容器容量が大きくなり、経済的にロスが発生する。貧溶媒を混合する温度としては、通常、-20～150℃であり、中でも-10～100℃、更には10～80℃、特に30～60℃であることが好ましい。

30 貧溶媒を混合することにより析出したフラー<sup>レ</sup>ンは、濾過等により回収すればよい。一方、多環状芳香族炭化水素の殆どは析出せずに溶媒中に溶解しているので、フラー<sup>レ</sup>ン類を取り除いた後の溶液は、その溶媒を留去すること等により多環状芳香族化合物を固体として回収することが出来る。

【0057】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明の要旨を超えない限り、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0058】

【実施例1】トルエンを原料として燃焼法により得られた媒状物質3.8mgを、熱重量測定装置（セイコー社製 TG-DTA6300）を用い、乾燥窒素ガス100cc/min中で、室温より20℃毎分にて1150℃まで加熱し、重量の変化を測定した。得られた結果を図2に示す。図2において、左縦軸は、重量3.8mgに対する減量率を、右縦軸は原料率の変化率を、横軸は加熱温度を示す。図2に示した、重量減少を示すグラフ、及び重量変化率を示すグラフから明らかな通り、温度が100℃以上となると重量が徐々に減少し、400

°C付近から重量減少が加速されていることが判る。そして500°C以上の高温領域に於いて煤状物質の重量が急激に減少する。これはフーラーエンの昇華温度が400～800°Cである事を考慮すると、煤状物質中の多量のフーラーエンが昇華することで、煤状物質の急激な重量減が\*

測定法	: E1法
ファーネス部温度	: 290°C
トランスファーチューブ温度	: 285°C
GCオープン温度	: 285°C
インターフェース温度	: 285°C
イオン化室温度	: 260°C
フォトマル電圧	: 450V
イオン化電圧	: 70eV
イオン化電流	: 300μA
マスレンジ	: 10～400amu
スキャンスピード	: 1000 msec

【0060】図3において、縦軸はイオンスペクトルの相対強度を、横軸は加熱温度を示す。図3より、煤状物質を加熱して発生したガス中には、ベンゼン（分子量78）、トルエン（分子量92）、キシレン（分子量106）等の芳香族化合物や、ナフタレン（分子量128）、アントラセン（分子量178）等の多環状芳香族化合物の存在を示すピークが、フーラーエンの昇華温度より低い温度範囲に於いて確認された。これによって、ベンゼン等の芳香族化合物はもちろん、多環状芳香族化合物も気体状態で分離できることが判る。以上の実施例により、燃焼法によって得られた、フーラーエン、多環状芳香族化合物、及び炭素系高分子成分を含む煤状物質から、フーラーエン及び／又は多環状芳香族化合物を気体状態で分離出来る。よってこのような煤状物質を含有する気流から、フーラーエン及び／又は多環状芳香族化合物を、連続的に、気体状態で分離することが可能であり、そしてこの煤状物質を含む気流から、連続的にフーラーエンを分離可能であることが判る。

## 【0061】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、フーラーエン

\*生じたことが判る。

【0059】更に、四重極形質量分析装置（日本電子製オートマスAM2-15型）を用い、煤状物質を加熱した際に発生したガス成分の定性分析を以下の条件で行った。結果を図3に示す。

※の製造、フーラーエンと他の煤成分の分離を1つの装置内で連続的に行うことができ、且つ大量のフーラーエンを連続的に生産することが可能となる。次世代を担う新材料、新素材として多方面から注目されているフーラーエンを工業的規模で製造した場合、同時に大量の生成される煤状物質とフーラーエンを効率良く分離、回収することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るフーラーエン合成分離装置の一例の全体概略断面図。

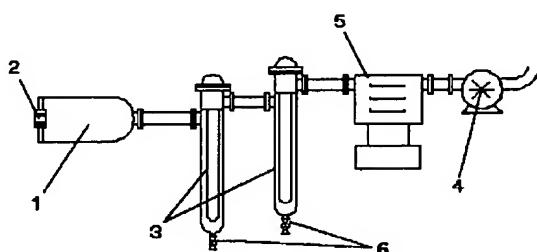
【図2】煤状物質を加熱した際の重量減少を示した図。

【図3】煤状物質を加熱した際に発生したガスの定性分析結果を示す図。

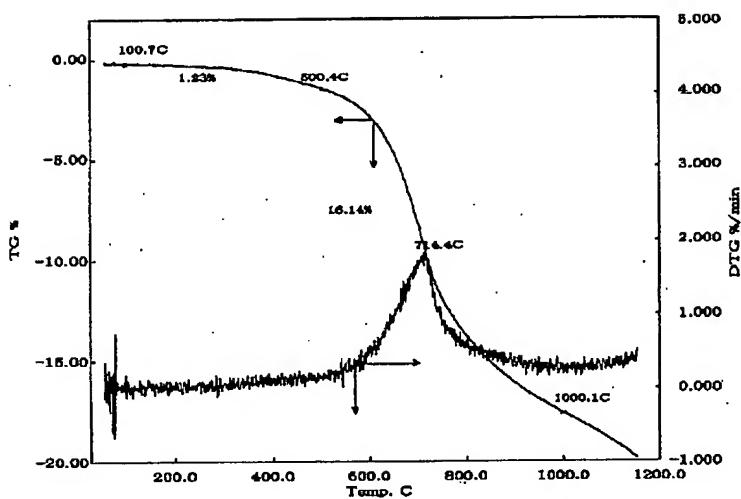
## 【符号の説明】

- 1: フーラーエン生成装置
- 2: バーナー
- 3: 分離装置
- 4: 減圧装置
- 5: 析出装置
- 6: 回収装置

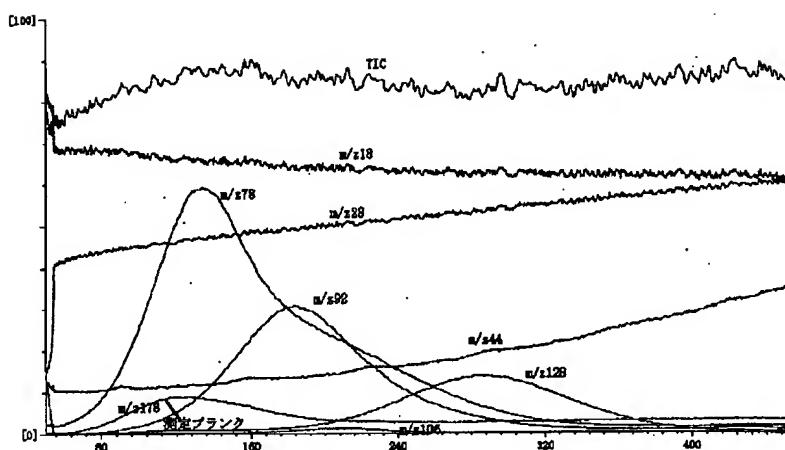
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 有川 峰幸

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA08 BA12 BC02 BC03 BC27

BC38A BC38B CA11 DA02  
DA03 DA08 DA27 DA28